

Emulgatoren für Bohrspülmittel

Die vorliegende Anmeldung betrifft Additive für Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere Emulgatoren für wässrige Emulsionsbohrspülungen, sowie Bohrspülsysteme, die derartige Emulgatoren enthalten.

Flüssige Spülsysteme zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringung des abgelösten Bohrkleins sind bekanntlich beschränkt eingedickt fließfähige Systeme auf Wasser- oder auf Ölbasis. Die zuletzt genannten Systeme auf Ölbasis finden in der Praxis zunehmend Bedeutung und werden insbesondere im Bereich der Off-Shore-Bohrung eingesetzt. Bohrspülungen auf Ölbasis werden im allgemeinen als sogenannte Invert-Emulsionsschlämme eingesetzt, die aus einem 3-Phasen-System bestehen: Öl, Wasser und feinteilige Feststoffe. Es handelt sich dabei um Zubereitungen vom Typ der W/O-Emulsionen, d.h. die wässrige Phase ist heterogen fein-dispers in der geschlossenen Ölphase verteilt. Zur Stabilisierung des Gesamtsystems und zur Einstellung der gewünschten Gebrauchseigenschaften ist eine Mehrzahl von Zusatzstoffen vorgesehen, insbesondere Emulgatoren bzw. Emulgatorensysteme, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Viskositätsregler sowie ggf. eine Alkalireserve.

Wesentliches Kriterium für die Beurteilung der praktischen Anwendbarkeit derartiger Invert-Bohrspülsysteme sind die rheologischen Kenndaten. In für die Praxis geeigneten Bohrspülsystemen müssen bestimmte Viskositätswerte eingehalten werden, insbesondere muss eine ungesteuerte Verdickung und damit Viskositätserhöhung der Bohrspülung unbedingt verhindert werden, da ansonsten das Bohrgestänge während des Bohrprozesses feststecken kann (sogenanntes "Stuck-Pipe") und ein derartiger Betriebszustand nur durch zeit- und kostenaufwendige Maßnahmen behoben werden kann. In der Praxis werden daher den Bohrspülsystemen vor und während der Bohrung geeignete Verdünner zugesetzt. Im Stand der Technik sind hier vorzugsweise anionische Tenside aus der Gruppe der Fettalkoholsulfate, der Fettalkoholethersulfate und der Alkylbenzolsulfonate bekannt. Des weiteren muss beachtet werden, dass die Bohrspülung, die ins Erdreich gepumpt wird, sich aufwärmt, abhängig von der Tiefe z.B. auf Werte von 150 bis 250 °F (66 bzw. 121 °C), bei sehr tiefen Bohrungen bis 350 °F (178 °C), wobei es aber nicht immer gewünscht ist, dass die

- Rheologie im hohen Temperaturbereich ebenfalls beeinflusst wird. Vielmehr ist häufig nur eine selektive Beeinflussung der Rheologie im kritischen niedrigen Temperaturbereich gewünscht. Außerdem sollten alle Additive und Hilfsmittel, die in Bohrspülssystemen offshore und on-shore zum Einsatz kommen hohen Anforderungen in Bezug auf die biologische Abbaubarkeit sowie die Toxizität erfüllen. Auch stellen die Umgebungsbedingungen bei Erdreicherbohrungen, wie hohe Temperatur, hoher Druck, durch Einbruch saurer Gase erfolgende pH-Wert-Änderungen etc. hohe Anforderungen an die Auswahl möglicher Komponenten und Additive.
- 5
- 10 Sofern, wie heute häufig eingesetzt, wässrige Bohrspülssysteme in Emulsionsform Verwendung finden, ist die Mitverwendung von Emulgatoren zwingend. Dem Fachmann sind eine Vielzahl geeigneter Verbindungen bekannt, wie beispielsweise der Offenbarung der EP 0 948 577 zu entnehmen ist, deren technische Lehre auf spezielle, temperaturabhängige Emulsionen eingeschränkt ist. Allerdings sind der Schrift eine Vielzahl dem Fachmann für
- 15 den Einsatz in Bohrspülungen geeignete Emulgatoren zu entnehmen. Verwiesen wird dazu auf die konkrete Offenbarung der Paragraphen 0066 bis 0076 in der EP 0 948 577 B1. Die Auswahl von Emulgatoren für Bohrlochbehandlungssysteme und insbesondere von Bohrspülungen ist primär darauf gerichtet, solche Substanzen zu finden, die auch unter den extremen Bedingungen des praktischen Einsatzes zu einer maximalen Stabilität der Emulsion
- 20 führen, d.h. es soll ein Viskositätsanstieg der Bohrspülmittel, insbesondere das Brechen der Emulsion unbedingt verhindert werden. Dies gilt insbesondere bei Emulsionen des Typs Wasser-in-Öl.

- Eine wesentliche Aufgabe der Bohrspülung besteht außerdem darin, die durch die Bohrung entstandene Kavität gegenüber dem Einbruch von Flüssigkeiten aus der Formation zu stabilisieren. Dies wird erreicht, indem der Druck der Spülung größer ist als der Druck der Formationsflüssigkeiten. Die Spülung hat daher aber auch die Tendenz, in die Formation einzudringen, wobei allerdings Feststoffe in der Spülung schnelle eine Schicht auf der Oberfläche („filter cake“) der Bohrwand ausbilden, die nur geringe Mengen an Flüssigkeit
- 25 durchlässt. Die Menge an Flüssigkeit, die so verloren geht soll möglichst gering gehalten werden, so dass die Filtratmenge (gemessen nach API) eine wesentliche Kriterium für die Qualität eine Bohrspülung darstellt. Es wird daher konstant nach Systemen gesucht, die die Filtratwerte von Spülungssystemen verbessern ohne das ansonsten geforderte Eigenschaftsprofil der Spülung negativ zu beeinflussen.
- 30

Es wurde nun gefunden, dass der Einsatz bestimmter Tensidmischungen die gestellte Aufgabe löst.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher die Verwendung von Tensidmischungen, enthaltend Alkyl- und Alkenyloligoglykoside (APG) der Formel (I),



in der R für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht in Abmischung mit freien Fettsäuren die 6 bis 22 C-Atome als Additiv in Bohrspülmitteln.

Der Einsatz von APG als Emulgator in Bohrspülungen ist bereits aus der WO 92/02594 bekannt. Alkyl(oligo)glycoside der hier beanspruchten Form können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muss und hier vor allem die Werte p = 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R₁ kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von

weniger als 6 Gew.-% C12-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C9/11-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R1 kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C12/14-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3. Herstellbedingt können neben den APG gemäß obiger Beschreibung noch Fettalkohole aus der Produktion in den einzusetzenden APG enthalten sein.

Wesentliches Merkmal der hier beanspruchten Systeme ist es nun aber, dass die APGs in Kombination mit freien Fettsäuren vorzugsweise solchen der allgemeinen Formel R'-COOH, in der R' für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- bzw. Alkenylrest mit 11 bis 21 C-Atomen steht, verwendet werden. Besonders vorteilhaft ist es dabei, wenn man die APGs mit Fettsäuren der obigen Formel kombiniert, in der R' für einen unverzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 11 bis 21 C-Atomen steht. Neben den freien Fettsäuren können auch deren Salze im erfindungsgemäßen Sinne verwendet werden. Es kann weiterhin bevorzugt sein, dass die C-Kettenlänge der freien Fettsäuren identisch ist mit der C-Kettenlänge R in der Formel (I) für die APG. Es liegt im Bereich der hier offenbarten technischen Lehre, dass auch Mischungen von APG und/oder Mischungen von freien Fettsäuren gemeinsam verwendet werden können.

Dabei sollten die Fettsäuren vorzugsweise in Mengen von mindesten 0,1, vorzugsweise mindestens 0,3 Gew.-% und vorteilhafterweise im Bereich von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Spülung, eingesetzt werden. Ein besonders bevorzugter Bereich liegt bei 1,0 bis 5,0 Gew.-%. Bezogen auf das Gewicht der Ölphase sollten die freien Fettsäuren vorzugsweise in Mengen von 1,5 bis 6 Gew.-% eingesetzt werden. Es ist außerdem bevorzugt, dass die freien Fettsäuren in einem Gewichtsverhältnis von ca. 1 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis maximal 10 : 1 zu den Tensidmischungen – bezogen jeweils auf Aktivsubstanz – eingesetzt werden.

Die Tensidmischungen werden vorzugsweise als Emulgatoren in Bohrspülungen eingesetzt, wobei die Bohrspülung mind. eine wässrige und eine nicht-wässrige Phase enthalten muss.

Dabei ist es besonders bevorzugt, die Tensidmischungen als Emulgatoren in Bohrspülmitteln einzusetzen, die eine Wasser-in-Öl oder eine Öl-in-Wasser Emulsion ausbilden. Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz der Tensidmischungen für sogenannte Invert-Bohrspülungen, bei denen in einer kontinuierlichen Ölphase dispers eine Wasserphase emulgiert ist. Es kann vorteilhaft sei, die Tensidmischungen im Sinne der vorliegenden Erfindung in derartigen Bohrspülsystemen einzusetzen, wobei die Ölphase der Bohrspülungen ausgewählt ist aus Estern von gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Monocarbonsäuren mit 1 bis 24 C-Atomen und einwertigen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkoholen mit 1 bis 24 C-Atomen. Weiterhin bevorzugt ist der Einsatz in solchen Bohrspülmitteln, deren Ölphase lineare alpha-Olefine, interne Olefine oder Paraffine enthält. Es kann auch vorteilhaft sein, derartige Ölphasen einzusetzen, die aus Mischungen der oben als bevorzugt beschriebenen Carrierfluids stehen.

Die Bohrspülungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sollten die Tensidmischungen vorzugsweise in Mengen von mindesten 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Spülung enthalten. Bevorzugt ist es diese in Mengen von 0,1 bis maximal 25 Gew.-%, vorzugsweise aber 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der gesamten Bohrspülung einzusetzen, um ihre erfindungsgemäße Wirkung optimal erfüllen zu können. Dabei ist der Bereich von 0,1 bis 1,0 Gew.-% ganz besonders bevorzugt. Bezogen auf das Gewicht der Ölphase alleine sollten vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% der Tensidmischungen Verwendung finden, wobei der Bereich von 1 bis 10 Gew.-% hierbei besonders bevorzugt ein kann.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Tensidmischungen führt zu einer Verbesserung der rheologischen Eigenschaften der Emulsionen, insbesondere in Bezug auf deren Filtrateigenschaften. Ein weiterer positiver Effekt bei der Verwendung der Tensidmischungen in Bohrspülmitteln ist darin zu sehen, dass die Bohrspülmittel auch bei der Kontaminierung noch ihre rheologischen Eigenschaften aufrechterhalten und es beispielsweise nicht zu einem nachteiligen Anstieg des Yield-Points kommt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft im Temperaturbereich von 5 bis 20°C fließ- und pumpfähige Bohrlochbehandlungsmittel, insbesondere Bohrspülungen, entweder auf Basis einer geschlossenen Ölphase, gewünschtenfalls in Abmischung mit einer beschränkten Menge einer dispersen wässrigen Phase (W/O-Invert-Typ) oder auf Basis einer

O/W-Emulsion mit disperster Ölphase in der geschlossenen wässrigen Phase, gewünschtenfalls enthaltend gelöste und/oder dispergierte übliche Hilfsstoffe wie Viskositätsbildner, Emulgatoren, Fluid-loss-Additive, Netzmittel, feinteilige Beschwerungsmittel, Salze, Alkalireserven und/oder Biozide, wobei sie in ihrer Ölphase

5 Verbindungen ausgewählt aus den Klassen

(a) Carbonsäureestern der Formel (II)



10

wobei R' für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 5 bis 23 C-Atomen steht und R'' einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen bedeutet, wobei der Rest R'' gesättigt oder ungesättigt, linear oder verzweigt sein kann,

(b) linearen oder verzweigten Olefinen mit 8 bis 30 C-Atomen,

15 (c) wasserunlöslichen symmetrischen oder unsymmetrischen Ether aus einwertigen Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wobei die Alkohole 1 bis 24 C-Atome enthalten können,

(d) wasserunlöslichen Alkohole der Formel (III)

20



wobei R''' für einen gesättigten, ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen steht,

(e) Kohlensäurediestern,

25

(f) Paraffine,

(g) Acetale

30

enthalten. Besonders bevorzugt als Ölphase sind die Carbonsäureester der Formel (II) und hier insbesondere solche, die in der europäischen Offenlegungsschrift EP 0 374 672 bzw. EP 0 386 636 beschrieben werden. Besonders bevorzugt ist im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre, die Verbindungen der Formel (I) in solchen Invert-Bohrspülemulsionen einzusetzen, deren Ölphase (A) Ester der Formel (II) enthält, wobei der Rest R' in Formel (II) für einen Alkylrest mit 5 bis 21 C-Atomen steht, vorzugsweise für Alkylreste mit 5 bis 17 und insbesondere Alkylreste mit 11 bis 17 C-Atomen. Besonders geeignete Alkohole in derartigen

Estern basieren auf verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, z.B. auf Methanol, Isopropanol, Isobutanol, oder 2-Ethylhexanol. Weiterhin bevorzugt sind Alkohole mit 12 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugte Ester sind gesättigte C12-C14-Fettsäureester bzw. ungesättigte C16-C18-Fettsäuren, jeweils mit Isopropyl-, Isobutyl- oder 2-Ethylhexanol als Alkoholkomponente. Weiterhin geeignet ist das 2-Ethylhyloctanoat. Weitere geeignete Ester sind Essigsäureester, hier besonders Acetate von C8-C18-Fettalkoholen. Derartige Ölphasen, üblicherweise als Carrierfluids bezeichnet, sind beispielsweise aus älteren Schutzrechten der Anmelderin Cognis bekannt, wobei hier insbesondere auf die europäischen Patentanmeldungen 0 374 671, 0 374,672, 0 382 070, 0 386 638 verwiesen wird. Auch Ölphasen auf Basis linearer Olefine sind dem Fachmann bekannt, hier sei die europäische Offenlegungsschrift 0 765 368 erwähnt. Auch verzweigte Ester vom Typ (a), wie sie beispielsweise in der WO 99/33932 (Chevron) oder in der EP 0 642 561 (Exxon) offenbart werden, sind geeignete Carrierfluids im erfindungsgemäßen Verfahren. die dort offenbarten Ester sind Teil der Offenbarung der vorliegenden Erfindung. Weiterhin bevorzugt sind Abmischungen derartiger bevorzugter Ester untereinander. Es ist auch bevorzugt, dass die Ölphase alpha-Olefine oder interne Olefine (IO) oder poly-alpha-Olefine (PAO) im Sinne der Komponente (b) enthalten. Die in der erfindungsgemäßen Ölphase vorliegenden IO beziehungsweise IO-Gemische enthalten dann entsprechende Verbindungen mit 12 bis 30 C-Atomen im Molekül, vorzugsweise mit 14 bis 24 C-Atomen und insbesondere mit bis zu 20 C-Atomen im Molekül. Sofern alpha-Olefine als Ölphase enthalten sind, werden vorzugsweise alpha-Olefine auf Basis von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen eingesetzt, wobei insbesondere gesättigte alpha-Olefine bevorzugt sind. Derartige bevorzugte Mischungen sind Gegenstand der EP 0 765 368 A1 der Anmelderin. Weiterhin können geeignete Bestandteile der Ölphase wasserunlösliche symmetrische oder unsymmetrische Ether (c) aus einwertigen Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein, wobei die Alkohole 1 bis 24 C-Atome enthalten können. Derartige Bohrspülsysteme sind Gegenstand der europäischen Anmeldung 0 472 557. Auch wasserlösliche Alkohole der Gruppe (d) können bevorzugte Bestandteile der Ölphase im Sinne der vorliegenden technischen Lehre sein. Weiterhin sind Kohlensäurediester (e) gemäß der europäischen Anmeldung 0 532 570 geeignete Bestandteile der Ölphase. Diese Verbindungen können sowohl die gesamte Ölphase ausmachen als auch Teile davon. Auch Paraffine (f) und/oder Acetale (g) können als Bestandteile der Ölphase eingesetzt werden.

Es sind beliebige Mischungen der Verbindung a) bis g) untereinander möglich. Die Ölphase der erfindungsgemäßen Emulsionen setzt sich vorzugsweise zu mind. 50 Gew.-% aus derartigen bevorzugten Verbindungen (a) bis (g) zusammen, insbesondere sind solche Systeme bevorzugt, bei denen die Ölphase zu 60 bis 80 % und insbesondere zu 100 Gew.-% aus Verbindungen (a) bis (g) oder Mischungen daraus bestehen. Die Ölphasen selbst weisen dann vorzugsweise Flammpunkte oberhalb 85 °C und vorzugsweise oberhalb 100°C auf. Sie sind insbesondere als Invert-Bohrspülungen vom W/O-Typ ausgebildet und enthalten dabei vorzugsweise die disperse wässrige Phase in Mengen von etwa 5 von wasserbasierten O/W-Emulsionsspülungen die Menge der dispersen Ölphase im Bereich von etwa 1 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise von etwa 8 bis 50 Gew.-% liegt. Die geschlossenen Ölphasen derartiger erfindungsgemäßen Spülungen weisen im Temperaturbereich von 0 bis 5°C eine Brookfield(RVT)-Viskosität unterhalb 50 mPas, vorzugsweise nicht über 40 mPas auf. Der pH-Wert der Spülungen ist vorzugsweise auf einen pH-Wert im Bereich von etwa neutral bis mäßig basisch, insbesondere auf den Bereich von etwa 7,5 bis 11 eingestellt, wobei der Einsatz von Kalk als Alkalireserve besonders bevorzugt sein kann.

Wasser ist ebenfalls ein Bestandteil der beschriebenen Bohrspülssysteme. Das Wasser wird vorzugsweise in Mengen von minimal etwa 0,5 Gew.-% in den Invert-Emulsionen vorhanden sein. Es ist aber bevorzugt, dass mindestens 5 bis 10 Gew.-% Wasser enthalten sind. Wasser in Bohrspülssystemen der hier beschriebenen Art enthält zum Ausgleich des osmotischen Gefälles zwischen der Bohrspülung und dem Formationswasser immer Anteile von Elektrolyten, wobei Calcium- und oder Natrium-Salze die bevorzugten Elektrolyte darstellen. Insbesondere CaCl_2 wird häufig verwendet. Aber auch andere Salze aus der Gruppe der Alkali- und/oder Erdalkali-Gruppe sind geeignet, beispielsweise Kaliumacetate und/oder Formiate.

Vorzugsweise werden die Tensidmischungen im Sinne der Erfindung als Emulgatoren in solchen Spülungssystemen eingesetzt, die, bezogen auf die gesamte Flüssigphase, 10 bis 30 Gew.-% Wasser und somit 90 bis 70 Gew.-% der Ölphase enthalten. Wegen des hohen Anteils an dispergierten Feststoffen in Invert-Bohrspülungen, wird hier nicht Bezug genommen auf das Gesamtgewicht der Spülung, also Wasser- Öl und Feststoffphase. Die Tensidmischungen sind öllöslich und befinden sich daher ganz überwiegend in der Ölphase und deren Grenzflächen zur Wasserphase.

Weitere bevorzugte Mischungsverhältnisse liegen bei 80 Gew.-% Ölphase und 20 Gew.-% Wasserphase. Die Bohrspülungen im Sinne der vorliegende technischen Lehre können noch weitere, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Hier kommen insbesondere weitere Emulgatoren, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Viskositätsbildner und Alkalireserven, insbesondere lime (= $\text{Ca}(\text{OH})_2$) aber auch Biozide oder sogenannte wetting agents, welche die Benetzbarkeit von Oberflächen verbessern, in Betracht.

Für die Praxis brauchbare Emulgatoren sind Systeme, die zur Ausbildung der geforderten W/O-Emulsionen geeignet sind. Neben den Systemen im Sinne der vorliegenden Erfindung können noch weitere, dem Fachmann bekannte Verbindungen mitverwendet werden. In Betracht kommen insbesondere ausgewählte oleophile Fettsäuresalze auf Basis von Amidoaminverbindungen. Es ist aber bevorzugt, dass keine weiteren Emulgatoren in den Bohrspülungen enthalten sind.

Emulgatoren der hier betroffenen Art werden im Handel als hoch- konzentrierte Wirkstoffaufbereitungen vertrieben und können beispielsweise in Mengen von etwa 2,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere in Mengen von etwa 3 bis 4 Gew.-% - jeweils bezogen auf Ölphase - Verwendung finden.

Als fluid-loss-Additiv und damit insbesondere zur Ausbildung einer dichten Belegung der Bohrwandungen mit einem weitgehend flüssigkeitsundurchlässigen Film wird in der Praxis insbesondere hydrophobierter Lignit eingesetzt. Geeignete Mengen liegen beispielsweise im Bereich von etwa 5 bis 20 und vorzugsweise 5 bis 10 lb/bbl oder besonders bevorzugt im Bereich von etwa 5 bis 8 Gew.-% - bezogen auf die Ölphase.

In Bohrspülungen der hier betroffenen Art ist der üblicherweise eingesetzte Viskositätsbildner ein kationisch modifizierter feinteiliger Bentonit, der insbesondere in Mengen von etwa 8 bis 10 und vorzugsweise von 2 bis 5 lb/bbl oder im Bereich von 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Ölphase, verwendet werden kann. Das in der einschlägigen Praxis üblicherweise eingesetzte Beschwerungsmittel zur Einstellung des erforderlichen Druckausgleiches ist Baryt (BaSO_4), dessen Zusatzmengen den jeweils zu erwartenden Bedingungen der Bohrung angepasst wird. Es ist beispielsweise möglich, durch Zusatz von Baryt das spezifische Gewicht der Bohrspülung auf Werte im Bereich bis etwa 2,5 und vorzugsweise im Bereich von etwa 1,3 bis 1,6 zu erhöhen. Ein anderes geeignetes Beschwerungsmittel ist Calciumcarbonat.

Beispiele

Beispiel 1

Zum Test der vorliegenden technischen Lehre wurden Bohrspülmittel mit der folgenden
5 allgemeinen Zusammensetzung hergestellt:

Ölphase ¹⁾	173 ml
Wasser	77 ml
Viskositätsbildner ²⁾	2 g
10 Ca(OH) ₂	2 g
Bariumsulfat	327 g
CaCl ₂ * 2 H ₂ O	27 g
Öl/Wasser-Verhältnis	70/30 (v/v)
15 Dichte:	14 lb/gal (1,7 g/l)

1) C₁₆-C₁₈-alpha-Olefin, isomerisiert, Fa. Chevron; Dichte bei 20 °C: 0,785
g/cm³, Brookfield(RVT)-Viskosität bei 20 °C 5,5 mPas

2) modifizierter organophiler Bentonit, Geltone II, Fa. Baroid

20 Den Bohrspülungen wurden Mischungen aus APGs mit Fettsäuren als Emulgatoren zugesetzt. Dabei enthielten alle Systeme A bis E jeweils 2 g (Aktivsubstanz) einer Mischung aus einem APG der Formel (I), wobei G für einen Glucoserest, p für eine Zahl von 1,2 und R für Mischungen aus C12/C14 Alkylresten bestand mit jeweils 2 g Fettsäuren. System A enthielt
25 Hexansäure, B Decansäure, C Undecansäure, D Tetradecansäure, E Palmitinsäure, F Stearinsäure, G Ölsäure, H Behensäure, I Natrium-Oleat und J Kalium-Oleat. Die Bestandteile wurden in einem Hamilton-Mixer in der folgenden Reihenfolge vermischt: Ölphase, Wasser, Viskositätsbildner, Emulgator, Lime, Bariumsulfat, dann das Calciumchlorid.

30 Die Ergebnisse der rheologischen Messungen finden sich in den Tabellen 1a und 1b. Man erkennt, das insbesondere die Kombination aus APG mit länger-kettigen Fettsäuren zu den besten Filtratwerten führt.

Tabelle 1a:

System No.:	A		B		C		D		E	
	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR
Hours rolled/aged h		16		16		16		16		16
Hot roll temp. °F		250		250		250		250		250
Electrical stability V	290	310	260	260	300	300	250	240	260	250
600 rpm skt	80	68	73	72	76	67	80	67	84	67
300 rpm	47	37	43	40	47	36	50	34	54	37
200 rpm	35	27	33	29	37	27	39	25	43	28
100 rpm	23	17	21	18	26	17	26	15	30	17
6 rpm	7	4	7	4	9	5	9	3	12	6
3 rpm	6	3	6	3	8	4	8	2	11	5
PV cP	33	31	30	32	29	31	30	33	30	30
YP lb/100 ft²	14	6	13	8	18	5	20	1	24	7
Gels 10"/10' lb/100 ft²	8/17	4/9	6/17	5/15	8/13	4/10	8/19	4/11	9/14	3/9
HTHP total ml		7,9		3		3,4		1,8		1,9
HTHP Temp. °F	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250

Tabelle 1b:

System No.:	F		G		H		I		J	
	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR	BHR	AHR
Hours rolled/aged h		16		16		16		16		16
Hot roll temp. °F		250		250		250		250		250
Electrical stability V	260	260	400	400	390	440	280	380	360	340
600 rpm skt	94	66	78	58	87	61	76	60	75	60
300 rpm	59	36	47	32	51	32	45	34	44	33
200 rpm	47	27	37	25	39	24	34	25	34	24
100 rpm	32	17	26	17	27	16	23	16	23	15
6 rpm	13	4	10	8	11	6	8	5	10	4
3 rpm	12	3	8	6	8	5	7	4	8	3
PV cP	35	30	31	26	36	29	31	26	31	27
YP lb/100 ft²	24	6	16	6	15	3	14	8	13	6
Gels 10"/10' lb/100 ft²	14/31	4/9	8/8	4/5	5/9	2/4	7/10	5/6	6/7	5/5
HTHP total ml		3,5		1		0,4		2,1		1,6
HTHP Temp. °F	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250

5 skt = Skalenteile auf dem Viskosimeter

Patentansprüche

1. Verwendung von Tensidmischungen, enthaltend Alkyl- und Alkenyloligoglykoside (APG) der Formel (I),



in der R für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht in Abmischung mit freie Fettsäuren die 6 bis 22 C-Atome als Additiv in Bohrspülmitteln.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Fettsäuren der allgemeinen Formel $\text{R}'\text{-COOH}$ verwendet werden, in der R' für einen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkyl- bzw. Alkenylrest mit 11 bis 21 C-Atomen steht.

3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen aus APG der Formel (I) mit ungesättigten Fettsäuren der Formel $\text{R}'\text{-COOH}$ aus Anspruch 2 eingesetzt werden.

4. Verwendung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die freien Fettsäuren in einem Gewichtsverhältnis von ca. 1 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis maximal 10 : 1 zu den APGs gemäß Formel (I) eingesetzt werden.

5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass die Tensidmischungen als Emulgatoren in solchen Bohrspülungen eingesetzt werden, die mindestens eine wässrige und ein nicht-wässrige Phase enthalten.

6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Tensidmischungen als Emulgatoren in Bohrspülmitteln verwendet werden, die eine Wasser-in-Öl oder eine Öl-in-Wasser Emulsion bilden.

7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Tensidmischungen in wässrigen Emulsionsbohrspülsystemen verwendet werden, die

als Ölphase Ester aus gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Monocarbonsäuren mit 1 bis 24 C-Atomen mit einwertigen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkoholen mit 1 bis 24 C-Atomen enthalten.

8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Tensidmischungen in wässrigen Emulsionsbohrspülsystemen verwendet werden, die als Ölphase lineare alpha-Olefine, interne Olefine und/oder Paraffine enthalten.

9. Verwendung der Tensidmischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Tensidmischungen in Mengen von 0,1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Bohrspülung, eingesetzt werden.

10. Verwendung von Tensidmischungen gemäß Anspruch 1 als Emulgatoren für Invert-Bohrspülungen.

11. Bohrlochbehandlungsmittel, welches im Temperaturbereich von 5 bis 20°C fließ- und pumpfähige ist, auf Basis einer geschlossenen Ölphase in Abmischung mit einer beschränkten Menge einer dispersen wässrigen Phase (W/O-Invert-Typ), enthaltend optional gelöste und/oder dispergierte übliche Hilfsstoffe wie Viskositätsbildner, Fluid-loss-Additive, Netzmittel, feinteilige Beschwerungsstoffe, Salze, Alkalireserven und/oder Biozide, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel als Emulgatoren Tensidmischungen gemäß Anspruch 1 enthalten.

12. Bohrlochbehandlungsmittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Ölphase ausgewählt ist aus den Klassen

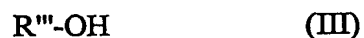
(a) Carbonsäureestern der Formel (II)



(II)

wobei R' für einen gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 5 bis 23 C-Atomen steht und R'' einen Alkylrest mit 1 bis 22 C-Atomen bedeutet, wobei der Rest R'' gesättigt oder ungesättigt, linear oder verzweigt sein kann,

- (b) linearen oder verzweigte Olefinen mit 8 bis 30 C-Atomen,
(c) wasserunlöslichen symmetrischen oder unsymmetrischen Ether aus
einwertigen Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wobei
die Alkohole 1 bis 24 C-Atome enthalten können,
5 (d) wasserunlöslichen Alkohole der Formel (III)



wobei R^{'''} für einen gesättigten, ungesättigten, linearen oder verzweigten
10 Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen steht,

- (e) Kohlensäurediestern
(f) Paraffine, und/oder
(g) Acetale

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/011623

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K7/02 C09K7/06 B01F17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K B01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/10049 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; ANSMANN, ACHIM; KAWA, ROLF; G) 20 March 1997 (1997-03-20) page 2 - page 3; claims 1-9	1-12
A	US 4 985 154 A (BALZER ET AL) 15 January 1991 (1991-01-15) columns 4-6; claims 1-12	1-12
X	WO 92/02594 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 20 February 1992 (1992-02-20) page 17; claims 1-17; examples 3,4	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents :**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 April 2005

Date of mailing of the international search report

11/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wengeler, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/011623

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9710049	A	20-03-1997	DE 19533539 A1	13-03-1997
			AT 216630 T	15-05-2002
			AU 704033 B2	15-04-1999
			AU 6986096 A	01-04-1997
			CN 1196002 A ,C	14-10-1998
			DE 59609134 D1	29-05-2002
			WO 9710049 A1	20-03-1997
			EP 0853494 A1	22-07-1998
			ES 2175125 T3	16-11-2002
			JP 11512334 T	26-10-1999
			US 6264961 B1	24-07-2001
US 4985154	A	15-01-1991	DE 3720330 A1	29-12-1988
			CA 1314703 C	23-03-1993
			GB 2206145 A ,B	29-12-1988
			NO 882676 A ,B,	20-12-1988
WO 9202594	A	20-02-1992	DE 4024658 A1	16-04-1992
			BR 9106724 A	29-06-1993
			CA 2088697 A1	04-02-1992
			DE 59104088 D1	09-02-1995
			DK 541606 T3	06-06-1995
			WO 9202594 A1	20-02-1992
			EP 0541606 A1	19-05-1993
			MX 9100505 A1	01-04-1992
			NO 924724 A ,B,	07-12-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011623

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K7/02 C09K7/06 B01F17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K B01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97/10049 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; ANSMANN, ACHIM; KAWA, ROLF; G) 20. März 1997 (1997-03-20) Seite 2 - Seite 3; Ansprüche 1-9	1-12
A	US 4 985 154 A (BALZER ET AL) 15. Januar 1991 (1991-01-15) Spalten 4-6; Ansprüche 1-12	1-12
X	WO 92/02594 A (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 20. Februar 1992 (1992-02-20) Seite 17; Ansprüche 1-17; Beispiele 3,4	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. April 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wengeler, H

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011623

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9710049	A	20-03-1997	DE	19533539 A1	13-03-1997
			AT	216630 T	15-05-2002
			AU	704033 B2	15-04-1999
			AU	6986096 A	01-04-1997
			CN	1196002 A ,C	14-10-1998
			DE	59609134 D1	29-05-2002
			WO	9710049 A1	20-03-1997
			EP	0853494 A1	22-07-1998
			ES	2175125 T3	16-11-2002
			JP	11512334 T	26-10-1999
			US	6264961 B1	24-07-2001
US 4985154	A	15-01-1991	DE	3720330 A1	29-12-1988
			CA	1314703 C	23-03-1993
			GB	2206145 A ,B	29-12-1988
			NO	882676 A ,B,	20-12-1988
WO 9202594	A	20-02-1992	DE	4024658 A1	16-04-1992
			BR	9106724 A	29-06-1993
			CA	2088697 A1	04-02-1992
			DE	59104088 D1	09-02-1995
			DK	541606 T3	06-06-1995
			WO	9202594 A1	20-02-1992
			EP	0541606 A1	19-05-1993
			MX	9100505 A1	01-04-1992
			NO	924724 A ,B,	07-12-1992